

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 15 日 (15.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/084797 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 23/76, 32/00, 37/03, C01B 3/40 (74) 代理人: 小堀 益, 外(KOHORI, Susumu et al.); 〒8120011 福岡県福岡市博多区博多駅前一丁目 1-1 博多新三井ビル Fukuoka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000616
- (22) 国際出願日: 2005 年 1 月 19 日 (19.01.2005) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2004-066365 2004 年 3 月 9 日 (09.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 九州電力株式会社 (KYUSHU ELECTRIC POWER CO., INC.) [JP/JP]; 〒8108720 福岡県福岡市中央区渡辺通二丁目 1 番 8 2 号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内田 佳孝 (UCHIDA, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒8108720 福岡県福岡市中央区渡辺通二丁目 1 番 8 2 号 九州電力株式会社内 Fukuoka (JP). 淵野 裕 (FUCHINO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒8108720 福岡県福岡市中央区渡辺通二丁目 1 番 8 2 号 九州電力株式会社内 Fukuoka (JP). 辻本 敬吾 (TSUJIMOTO, Keigo) [JP/JP]; 〒8108720 福岡県福岡市中央区渡辺通二丁目 1 番 8 2 号 九州電力株式会社内 Fukuoka (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: REFORMING CATALYST COMPOSITION

(54) 発明の名称: 改質触媒組成物

(57) Abstract: A reforming catalyst composition that in the steam reforming of hydrocarbons corresponds to naphtha and kerosene, is capable of producing high-concentration hydrogen at low S/C, and that can retain activity for a prolonged period of time. There is provided a reforming catalyst composition as a catalyst for producing a hydrogen-containing gas through reaction of a hydrocarbon corresponding to naphtha or kerosene with steam, which reforming catalyst composition comprises nickel oxide and lanthanum oxide and in part or entirety has the perovskite structure. The composition having the perovskite structure can be superimposed on an oxide, such as alumina, silica or zirconia, to thereby obtain a support, or alternatively nickel or lanthanum can be borne by the composition having the perovskite structure as a support.

(57) 要約: ナフサ又は灯油相当の炭化水素の水蒸気改質において低い S/C で高濃度の水素を製造し、長期間活性を維持できる改質触媒組成物を提供することを目的とする。ナフサ又は灯油相当の炭化水素と水蒸気を反応させて水素含有ガスを製造する触媒として、酸化ニッケルと酸化ランタンを含み、その一部ないし全てがペロブスカイト型構造をとる改質触媒組成物。前記ペロブスカイト型構造を有する組成物をアルミナ、シリカ、ジルコニアなどの酸化物上に形成させたものを担体としたり、前期ペロブスカイト型構造を有する組成物を担体として、該担体にニッケルやルテニウム担持させたりすることができる。

WO 2005/084797 A1

## 明 細 書

### 改質触媒組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、ナフサ又は灯油相当の炭化水素を水蒸気改質して水素を製造する際、効果的に水素を製造し、長時間活性を維持することができる改質触媒組成物に関する。

[0002] 更に詳細にはナフサ又は灯油相当の液状炭化水素を原料とする水素製造方法に関し、低い水蒸気／炭化水素比で改質反応を行ってもカーボン生成が少なく、長時間連続運転に耐えられる水蒸気改質触媒組成物に関する。

### 背景技術

[0003] 近年、環境問題から、新エネルギー技術の開発が盛んであり、その一つとして、作動温度が100℃以下の低温で、起動、停止性に優れている固体高分子形燃料電池(PEFC)が提案されている。固体高分子形燃料電池は利用する燃料により、燃料改質部を組み込まない純水素型、炭化水素(天然ガス、LPガス、ナフサ、灯油等)改質型の二種類に分けられる。しかしながら、現状では、水素供給インフラが存在しないため、当面は既存の天然ガス、LPガス、ナフサ、灯油等の燃料供給インフラを使用した炭化水素改質型が現実的とされている。

[0004] 炭化水素から水素を製造するプロセスは通常、水蒸気改質、CO変成、CO選択酸化ないし吸着分離からなっている。この中でも炭化水素の水蒸気改質反応は(1)式の反応によって行われる。

[0005] 
$$\text{C}_n\text{H}_m + 2n\text{H}_2\text{O} \rightarrow (m/2 + 2n)\text{H}_2 + n\text{CO}_2 \quad (1)$$

反応(1)は吸熱反応で、平衡上の理由もあり500～900℃の高温が必要とされ、古くよりNi／アルミナ触媒が広く使用されている(例えば、特許文献1参照)。このように、改質処理は高温で行われるため改質触媒の劣化を抑制し、長寿命化を図ることは極めて重要である。

[0006] 該改質触媒の劣化の要因は解明された状況にはないものの、ニッケルのシタリング(担持されたニッケルの微粒子が凝集して大きな粒子となることによって比表面積

が低下するため活性劣化につながる)や炭素質の析出であると一般に考えられている。この対策として、ルテニウムなどの貴金属を用いたり(例えば、特許文献2参照)、Ni-Mg-O系固溶体としたり(例えば、特許文献3参照)、Ni/CaTiO<sub>3</sub>ペロブスカイトとすること(例えば、特許文献4参照)などが試みられている。

- [0007] さらに、反応条件として、水蒸気／炭素比(モル比)(以下、S／Cと略す)を大きくすることにより炭素が析出しないようにしている。しかしながら、省エネルギー的観点から、より低いS／Cで長期運転できる改質器が望まれ、このような条件下で長寿命な触媒が必要であるが、従来の触媒では殆ど見当たらない。

特許文献1:特開平4-363140号公報

特許文献2:特開平10-52639号公報

特許文献3:特開平9-77501号公報

特許文献4:特開平10-194703号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0008] そこで、本発明は、ナフサ又は灯油相当の炭化水素の水蒸気改質において低いS／Cで高濃度の水素を製造し、長期間活性を維持できる改質触媒組成物を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0009] 本発明の改質触媒組成物は、ナフサ又は灯油相当の炭化水素と水蒸気を反応させて水素含有ガスを製造する触媒として、酸化ニッケルと酸化ランタンを含み、その一部ないし全てがペロブスカイト型構造をとることを特徴とする。
- [0010] 前記構成において、前記ペロブスカイト型構造を有する組成物をアルミナ、シリカ、ジルコニアなどの酸化物上に形成させたものを担体としたり、前記ペロブスカイト型構造を有する組成物を担体として、該担体にニッケルやルテニウムを担持させたりすることができる。

### 発明の効果

- [0011] 本発明の改質触媒組成物により、低いS／Cで高濃度の水素を長期間安定して製

造することができる。したがって、ナフサ、灯油等の液状炭化水素を水蒸気改質に水素を製造する際、効果的に水素を製造することができる。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0012] 例えば、共沈法によって本発明のペロブスカイトを得る場合においては、通常、次のようにして調製される。すなわち、Ni、Laの硝酸塩のような無機塩化合物を水に溶かして、完全な金属塩水溶液とする。これとは別に、ナトリウムまたはカリウムのいずれかの炭酸塩、炭酸水素塩、シュウ酸塩、水酸化物、なかでも炭酸ナトリウムが特に好ましいが、これを攪拌下で60℃の水に溶かして沈殿剤水溶液とする。沈殿剤水溶液に先の金属塩水溶液を攪拌下60℃で滴下し、沈殿物を生成する。沈殿物が得られたら、ろ過後、水による洗浄を繰返し、80℃以上の温度で16時間乾燥する。次にそれをマッフル炉で800℃、2時間焼成して $\text{LaNiO}_3$  ペロブスカイト型酸化物担体を得た。
- [0013] また、ペロブスカイト型化合物をアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアといった酸化物の上に形成する場合は、上記の沈殿剤水溶液中に各酸化物のゾルないし水酸化物を混合しておき、ここに金属塩水溶液を滴下、沈殿を生成させ、以下、同様の処理を行うことによって $\text{LaNiO}_3$  ペロブスカイト型酸化物担体を得た。
- [0014] 上記担体にニッケルやルテニウムを担持する方法としては、含浸法などの公知の方法を用いることができる。
- [0015] ニッケルとしては、塩化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、シュウ酸ニッケルなどの金属塩を用いることができるが、熱分解後に陰イオンが触媒上に残りにくいという点で硝酸ニッケルを用いることが特に好ましい。ニッケルの担持量は0.1～10質量%である。0.1質量%未満であると、活性向上の効果が小さく、逆に10質量%を超えると、その担持量に見合う活性の向上がみられず、また、炭素析出が増加する。このようなことから最適な範囲として1～10質量%が最も好ましい。
- [0016] ルテニウムについても同様に、塩化ルテニウム、硝酸ルテニウムなどの金属塩を用いることができるが、溶解性、取扱いの容易さから塩化ルテニウム水和物が好ましい。また担持量は0.5～5質量%でよいが、ニッケルと同様な理由により、担持量として最適な範囲は0.5～3質量%が最も好ましい。

- [0017] ペロブスカイト型担体にニッケルを担持させる方法は、通常の場合浸法であり、例えば、所定量の硝酸ニッケルを含む水溶液に先のように調製した $\text{LaNiO}_3$  酸化物担体を含浸させ、水分を蒸発乾固させた後、マッフル炉で $500^\circ\text{C}$ 、2時間焼成することにより触媒とした。ルテニウムを担持させる方法も同様である。
- [0018] このようにして得られた触媒粉末を圧縮成型により成型した後、2～3mm位の大きさにカットして反応に供した。
- [0019] S/Cの値は実施例では $S/C=1.5\sim 4$  (シクロヘキサン)、 $S/C=4.0$  (ナフサ) であるが、経済的に使用可能と考えられる範囲の値は2～5の範囲で選定される。この時、希釈剤として窒素などの不活性ガスを共存させてもよい。これらの反応ガスを触媒を充填した反応器に供給し、通常 $300\sim 900^\circ\text{C}$ 、好ましくは $400\sim 700^\circ\text{C}$ の温度で反応を行う。反応圧力は、通常、常圧～3MPa、好ましくは常圧～1MPaの範囲で行う。反応液の空間速度(LHSV)は $1\sim 10\text{h}^{-1}$ 、好ましくは $2\sim 5\text{h}^{-1}$ で行う。また、本発明を実施する場合は、触媒は固定床、移動床もしくは流動床のいずれの態様でも用いることができる。以下に示した実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

## 実施例 1

### [0020] 実施例

炭酸ナトリウム19.08gを水225mlに溶解させ、これにアルミナゾル(日産化学工業製520、30% $\text{Al}_2\text{O}_3$ )6.82gを加えた後、攪拌下 $60^\circ\text{C}$ とした。次いで硝酸ランタン六水和物21.65gと硝酸ニッケル六水和物14.54gを水182mlに溶解させた水溶液を上記の炭酸ナトリウムを含む水溶液に少量ずつ加え、沈殿物を生成させた後、 $60^\circ\text{C}$ で1時間攪拌を続けた。得られた沈殿物をろ過し、温水洗浄する操作を繰り返し行い、ろ液のpHが8以下になった後に、 $80^\circ\text{C}$ 、16時間乾燥した。その後、 $800^\circ\text{C}$ 、2時間焼成して $\text{LaNiO}_3$  ペロブスカイト構造を有する担体を得た。

- [0021] 得られた担体粉末3.00gと硝酸ニッケル六水和物0.299gを水9mlに溶解させた水溶液に投入し、水分を蒸発乾固した後、 $80^\circ\text{C}$ 、12時間以上乾燥後、 $500^\circ\text{C}$ 、2時間焼成することにより2%Ni担持 $\text{LaNiO}_3\text{--AlO}_3$  触媒を得た。

### [0022] 比較例

アルミナ粉(住友化学工業製、NK124の粉末)30.00gと軽質酸化マグネシウム(キシダ化学製)0.96gを十分に混合した後、空气中800℃で3時間焼成し担体を得た。これを三塩化ルテニウム(Ru含有量40%)0.256gを純粋30mlに溶解させた液に浸漬し、水分を蒸発させ、さらに60℃15時間乾燥させた。得られた乾燥物をテトラヒドロホウ酸ナトリウム(キシダ化学製)0.034gを溶解させた水溶液45mlに投入し、還元処理を行い、液切り後、60℃、15時間乾燥することにより、0.5%Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO触媒を得た。

[0023] 代表的炭化水素としてシクロヘキサンを選択し、この水蒸気改質反応を行った。すなわち、内径22φのステンレス製反応管に、触媒を2〜3mmに成型したものを10ml充填し、水素気流中で700℃、2時間還元した後、以下の条件で反応試験を行った。

[0024] 反応条件:

反応温度:300、400℃

原料 :シクロヘキサン

LHSV :4h<sup>-1</sup>

S/C :1.5、2.5、4.0

圧力 :0.1MPa

反応生成ガス中の水素濃度を表1に示す。

[表1]

	触媒	温度/℃	S/C	生成物中の水素濃度/%
実施例 1	2% Ni/LaNiO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	1.5	40.9
			2.5	44.2
			4.0	44.1
		400	1.5	37.8
			2.5	44.2
			4.0	44.7
比較例 1	0.5% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	300	1.5	29.9
			2.5	32.2
			4.0	43.9
		400	1.5	36.3
			2.5	42.5
			4.0	44.2

[0025] 表1から、本実施例の改質触媒組成物により比較例1に比べて高濃度の水素が得られることが分かった。

## 実施例 2

[0026] 同様に前記実施例及び前記比較例の触媒各10mlを用い以下の条件下でナフサ水蒸気改質の触媒活性評価を行った。

[0027] 反応条件:

還元処理温度: 700℃

反応温度 : 400、500、600℃

ナフサ : 硫黄分0.04質量%、パラフィン系炭化水素分90.6容量%、  
オレフィン系炭化水素0.3容量%、ナフテン系炭化水素7.2  
容量%、アロマティック系炭化水素1.9容量%

LHSV : 4h<sup>-1</sup>

S/C : 4.0

圧力 : 0.1MPa

反応生成ガス中の水素濃度を表2に示す。

[表2]

	触媒	温度/℃	生成物中の水素濃度/%
実施例 1	2% Ni/LaNiO <sub>3</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	45.4
		500	46.4
		700	46.8
比較例 1	0.5% Ru/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·MgO	400	32.8
		500	37.4
		700	37.4

[0028] 表2から、ナフサの場合においても実施例1と同様に、本実施例の改質触媒組成物により比較例1に比べて高濃度の水素が得られることが分かった。

#### 産業上の利用可能性

[0029] 本発明の改質触媒組成物を採用すれば、低いS/Cで高濃度の水素を長期間安定して製造することができる。ナフサ、灯油等の液状炭化水素を水蒸気改質に水素を製造する際、効果的に水素を製造することができる。



### 請求の範囲

- [1]      ナフサ又は灯油相当の炭化水素と水蒸気を反応させて水素含有ガスを製造する触媒として、  
        酸化ニッケルと酸化ランタンを含み、その一部ないし全てがペロブスカイト型構造をとることを特徴とする改質触媒組成物。
- [2]      前記ペロブスカイト構造を有する組成物を酸化物上に形成させたものを担体とすることを特徴とする請求項1記載の改質触媒組成物。
- [3]      前記ペロブスカイト型構造を有する組成物を担体として、該担体にニッケルが担持されていることを特徴とする請求項1記載の改質触媒組成物。
- [4]      前記ペロブスカイト型構造を有する組成物を担体として、該担体にルテニウムが担持されていることを特徴とする請求項1に記載の改質触媒組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000616

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J23/76, 32/00, 37/03, C01B3/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J23/76, 32/00, 37/03, C01B3/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), JSTPLUS (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 03/086627 A1 (Kyushu Electric Power Co., Inc.), 23 October, 2003 (23.10.03), Claims 1 to 4; page 2, line 12 to page 4, line 13; examples 1 to 5; tables 1, 2 (Family: none)	1-4
Y	H. PROVENDIER et al., Catalytic behaviour of Ni containing catalysts in vaporeforming of methane with low H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> ratio and free carbon deposition, Stud.Surf.Sci.Catal., 2000, Vol.130A, pages 683 to 688; page 683, line 30 to page 684, line 24, page 685, lines 10 to 27; Figs. 1, 2	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
24 February, 2005 (24.02.05)

Date of mailing of the international search report  
15 March, 2005 (15.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000616

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	H. PROVENDIER et al., Steam reforming of methane on $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-2x}$ perovskites., Reactivity and characterization after test, Comptes Rendus de l'Academie des Sciences-Series IIC-chemistry, 2001, Vol.4, pages 57 to 66, page 57, lines 1 to 8; page 58, lower right column, line 2 to page 59, left column, lines 4, 33 to right column, line 8; page 60, left column, line 31 to page 61, right column, line 13; Figs. 1 to 5	1
Y	JP 06-031165 A (Petroleum Energy Center, et al.), 08 February, 1994 (08.02.94), Claim 1; Par. Nos. [0007] to [0011], [0020]; example 10; Par. Nos. [0049], [0050]; table 4 (Family: none)	1-4
P,A	JP 2004-167485 A (L'Air Liquide, Societe Anonyme a Directoire et Conseil de Surveillance pour l'Etude et l'Exploitation des Procedes Georges Claude), 17 June, 2004 (17.06.04), Claims 1 to 4, 6, 7, 13, 26; Par. Nos. [0031] to [0051]; tables 1 to 5; Fig. 4 & EP 1419814 A1 & US 2004/127351 A1	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. <sup>7</sup> B01J23/76、32/00、37/03、C01B3/40		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. <sup>7</sup> B01J23/76、32/00、37/03、C01B3/40		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus(STN), JSTPlus(JOIS)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 03/086627 A1 (九州電力株式会社) 2003. 10. 23 請求項1-4、第2頁第12行~第4頁第13行、実施例1-5、表1, 2 (ファミリーなし)	1-4
Y	H. PROVENDIER et al., Catalytic behaviour of Ni containing catalysts in vaporeforming of methane with low H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> ratio and free carbon deposition, Stud. Surf. Sci Catal., 2000, Vol. 130A, pp.683-688 第683頁第30行~第684頁第24行、第685頁第10~27行、図1, 2	1
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 24. 02. 2005	国際調査報告の発送日 15. 3. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 吉田 直裕	4 G 3 4 4 2
電話番号 03-3581-1101 内線 3416		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	H. PROVENDIER et al., Steam reforming of methane on LaNixFe <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> ( $0 \leq x \leq 1$ ) perovskites. Reactivity and characterisation after test, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry, 2001, Vol. 4, pp. 57-66 第57頁第1～8行、第58頁右下欄第2行～第59頁左欄第4行、第59頁左欄第33行～右欄第8行、第60頁左欄第31行～第61頁右欄第13行、図1-5	1
Y	JP 06-031165 A (財団法人石油産業活性化センター 外1名) 1994. 02. 08 請求項1、段落【0007】～【0011】、【0020】、実施例10、【0049】、【0050】、表4 (ファミリーなし)	1-4
P, A	JP 2004-167485 A (レール・リキード・ソシエテ・アノニム・ア・ディレクトワール・エ・コンセイユ・ドゥ・スールベイランス・プール・レテュード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロード) 2004. 06. 17 請求項1-4, 6, 7, 13, 26, 段落【0031】～【0051】、表1-5, 図4 & EP 1419814 A1 & US 2004/127351 A1	1-4